

PREPARATION OF HEATERRINCORPORATING SUBSTRATE FOR GAS SENSOR

Publication number: JP56090254 (A)

Publication date: 1981-07-22

Inventor(s): AOKI HIROYUKI; IKEZAWA KENJI; KIMURA SHINJI +

Applicant(s): NISSAN MOTOR +

Classification:

- international: G01N27/04; G01N27/12; G01N27/409; G01N27/04; G01N27/12; G01N27/409; (IPC1-7): G01N27/12; G01N27/58

- European:

Application number: JP19790167561 19791225

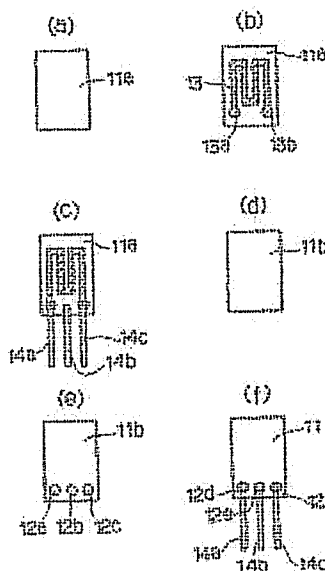
Priority number(s): JP19790167561 19791225

Also published as:

JP62039701 (B)

Abstract of JP 56090254 (A)

PURPOSE:To prevent disconnection of a heater layer after burning and eliminate scattering of resistance value by forming the heater layer on one of two unburnt substrate material and by laminating the other substrate material with piercing holes in the positions corresponding to the terminal parts of material lead wires after connecting the lead wires with the heater layer. **CONSTITUTION:**The heater layer 13 is formed on the ceramic raw sheet substrate 11a by using platinum paste or the like and the lead wires 14a, 14b and 14c are connected with the terminal part 13a and 13c of the layer.; Next, the other substrate 11b is provided with piercing holes 12a, 12b and 12c corresponding to the terminal parts of the lead wires and then is laminated on the layer 13, with positioning being made correctly so that the tips of the lead wires 14a and 14c are positioned nearly at the centers of the terminal parts 13a and 13b. In this way, the tips 12d, 12e and 12f are positioned within the piercing holes 12a-12c of the substrate 11b. Then, electroconductive material is put into the piercing holes to ensure the connection. Thus, the disconnection and the like of the heater layer 13 is prevented and the yield of the substrate 11 is improved.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—90254

⑬ Int. Cl.³
G 01 N 27/58
27/12

識別記号

庁内整理番号
7363—2G
6928—2G

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ ガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法

⑯ 発明者 池沢健治

横浜市神奈川区西寺尾町714

⑰ 特 願 昭54—167561

⑯ 発明者 木村信司

横浜市神奈川区西寺尾町714

⑱ 出 願 昭54(1979)12月25日

⑲ 発明者 青木博幸

⑰ 出 願 人 日産自動車株式会社

横浜市神奈川区宝町2番地

横浜市港南区野庭町621—1—1
42

⑲ 代理人 弁理士 小塩豊

1 頁

2 頁

明 細 書

1. 発明の名称

ガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 二枚の未焼成基板素材のうちの一方の基板素材の表面にヒータ層を形成し、前記ヒータ層の端子部にリード線を接続したのち、他方の基板素材を積層して前記ヒータ層を内蔵したガスセンサ用基板を製造するにあたり、前記他方の基板素材の前記ヒータ層端子部に相当する位置に貫通孔を設け、両基板素材の積層時に前記ヒータ層に接続したリード線の先端を前記貫通孔内で終端可能に前記リード線を位置決めしたのち、前記一方の基板素材に他方の基板素材を積層して未焼成基板を作成し、その後焼成することを特徴とするガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法。

(2) 貫通孔内に導電性物質を落し込むようにした特許請求の範囲第(1)項記載のガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、酸素センサ等のガスセンサ用基板として好適なガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法に関する。

上記酸素センサは、流体中の酸素濃度を測定するのに使用され、たとえば、自動車用内燃機関の排ガス中の酸素濃度を測定して空燃比制御を実現しようとするのに使用され、その他各種燃焼機器の燃焼制御や炉内雰囲気制御をおこなうのに使用される。

このような酸素センサは、酸素濃度検知部をヒータ内蔵の基板で支持させるものが多く、前記基板を製造するに際しては、例えば第1図(a)~(d)に示す工程が採用されていた。すなわち、まず第1図(a)(d)に示すように、アルミナ等を主成分とするセラミック生シートを適当な大きさ(たとえば9×5×0.7mm)に切出した2枚の基板素材1a, 1bを準備し、一方の基板素材1a上に、白金粉末を用いた導電体ペーストを用いて第1図(b)に示すパターンでスクリーン印刷し、乾燥して未焼成

状態のヒータ層3を積層する。次いで、第1図(e)に示すように、前記ヒータ層3に形成した端子部3a, 3bを超えた位置まで白金等の直径0.2mm、長さ10mmのリード線4a, 4bを接続載置する。また、他方の基板素材1bには、第1図(e)に示すように、前記端子部3a, 3bに対応した位置に貫通孔2a, 2bを形成する。次いで、前記一方の基板素材1a上に他方の基板素材1bを積層し、加熱圧着して第1図(f)に示すようなヒータ内蔵基板1を製作するようにしていた。そして、この後酸素濃度検知部の製造工程に応じた段階で焼成して構造基体としての強度を保持させるようにしていた。

しかしながら、このような従来のヒータ内蔵基板の製造方法にあつては、リード線4a, 4bを接続する際に、貫通孔2a, 2bを超えた深さで載置し、第1図(f)に示すように、貫通孔2a, 2bを超えた部分2c, 2dと、貫通孔2a, 2bと一辺との間の部分2e, 2fとの両方で各リード線4a, 4bを固定するようにしていたた

さらに、第4図は第2図のB-B'線断面図であつて、ヒータ層3の端子部3aはリード線4aの載置されている部分で膜厚がかなり薄くなつており、リード線4aによつてヒータ層3が左右に押しやられたような形になつている。このため、従来の場合にはリード線4aとヒータ層3との電気的な接触部は、左右のごくわずかな部分にすぎないものであつた。また、第5図に示す前記第2図のC-C'線断面図では、ヒータ層3の膜厚が約0.3mmであり、リード線4aの直径が約0.2mmであるため、ヒータ層3がリード線4aによつて左右に押しやられた場合には、左右のきわめて少ない部分でしか接触していない状態であつた。

このように、従来の場合には、ヒータ層3がリード線4a, 4bによつて破壊される度合いが大きいため、焼成後にヒータ層3とリード線4a, 4bとの間で断線を生じやすく、また断線しないまでもヒータ層3の抵抗値に大きなばらつきを伴いやすく、この基板1上に形成した酸素センサ等のガス濃度検知部の温度特性や応答性に悪影響

め、第1図(b)に示すヒータ層3の端子部3a, 3bが、前記両基板素材1a, 1bの加熱圧着後に各リード線4a, 4bに押し込まれ、破損する不具合が多発していた。この様子をさらに詳しく説明する。

第2図は、加熱圧着された後の基板1の貫通孔2a, 2b部分(貫通孔2b部分は省略)の拡大説明図であつて、基板1の貫通孔2a内に、印刷されたヒータ層3の端子部3aの一部と、リード線4aの一部とが表われる。また、基板1の内部に埋設された部分は破線で示してあるが、リード線4aは貫通孔2aを超えた位置まで入つて固定されている。なお、貫通孔2bにおいても同様である。

また、第3図は第2図のA-A'線断面図であつて、リード線4aの先端部は貫通孔2aを超えて入つているため、ヒータ層3はリード線4aの先端部で極めて急激に折曲され、非常に薄い膜となつている。また、リード線4aの先端部分でヒータ層3が強い剪断力を受けやすい。

を及ぼす問題を有し、ガスセンサ製造上の歩留りが極めて低く、大きな問題となつていた。

この発明の目的は、上述した従来技術の欠点を解消し、二枚の未焼成基板素材のうちの一方の基板素材の表面にヒータ層を形成し、前記ヒータ層の端子部にリード線を接続したのち、他方の基板素材を積層して前記ヒータ層を内蔵したガスセンサ用基板を製造するにあたり、前記ヒータ層とリード線との間における断線の発生を防止し、加えてヒータ層の電気抵抗値のばらつきを小さくすることができるガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造方法を提供することにある、その特徴とするところは、前記他方の基板素材の前記ヒータ層端子部に相当する位置に貫通孔を設け、両基板素材の積層時に前記ヒータ層に接続したリード線の先端を前記貫通孔内で終端可能に前記リード線を位置決めしたのち、前記一方の基板素材に他方の基板素材を積層して未焼成基板を作成し、その後ガスセンサ検知部の製造工程にあわせて焼成して基板としての強度を保持させるようにした点にある。

以下、この発明の実施例をさらに詳細に説明する。

第6図はこの発明に基づくガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造工程の一例を示しており、約72重量%のアルミナと、残りタルク、ポリビニルブチラール、ジブチルフタレート、分散剤等を含むセラミック生シートを適当な大きさ(9×5×0.7mm)に切出した第6図(a)(d)に示す如き2枚の基板素材11a, 11bを準備し、一方の基板素材11a上に、約55重量%の白金粉末と、残りエチルセルロース、テルビネオール、ジブチルフタレート、界面活性剤等を含む導電体ペーストを用いて第6図(b)に示すパターンでスクリーン印刷し、乾燥して未焼成状態のヒータ層13を積層する。乾燥後に得られたヒータ層13の膜厚は約10μmであり、膜幅は約0.3mmであり、端子部13a, 13bの直径は約1.0mmである。次いで、第6図(c)に示すように、前記端子部13a, 13bおよびこれらのほぼ中央部に直径0.2mm、長さ1.0mmの白金等の導電性リード線14a, 14b

14cを接続載置するが、このときの各リード線14a, 14b, 14cの詳細な位置決めについては後述する。また、他方の基板素材11bには、第6図(e)に示すように、前記端子部13a, 13bおよびリード線14bの位置にあわせて3個の貫通孔12a, 12b, 12cを形成する。このとき、貫通孔12a, 12b, 12cの直径は約0.8mmである。その後、前記一方の基板素材11a上に他方の基板素材11bを積層し、加熱圧着して第6図(f)に示すようなヒータ内蔵基板11を製作するようにしている。この際、前記積層時に両端子部13a, 13bの中心と貫通孔12a, 12b, 12cの中心とがほぼ一致するように各々位置決めする。また、第6図(e)に示す如く、3本のリード線14a, 14b, 14cを一方の基板素材11a上に載置するにあたり、それらのうち2本のリード線14a, 14cについては、前記ヒータ層13の端子部13a, 13bのほぼ中心に前記リード線14a, 14cの先端が位置するように位置決めする。このとき、他の1本のリード線

14bを、第6図(e)に示す如く、ヒータ層13と接触しないように、リード線14a, 14cのほぼ中間の位置に配設する。

続いて、第6図(e)に示す一方の基板素材11a上に、第6図(e)に示す貫通孔12a, 12b, 12cを設けた他方の基板素材11bを積層し、その後加熱圧着をおこなう。この状態では、第6図(f)に示す如く、リード線14a, 14cについては、貫通孔12a, 12cのほぼ中心部にリード線14a, 14cの先端がくるように位置決めし、下部のヒータ層13の端子部13a, 13bの上部が表われるようにする。

他方、リード線14bについては、第6図(f)の例では、これもリード線14bの先端が貫通孔12bのほぼ中心にくるようにしているが、このリード線14bについては、前記ヒータ層13と無関係であるため、従来のように、先端が貫通孔12bを超えたところまで前記基板素材11a, 11b内に入つていても差支えない。その後の加熱圧着については、100℃、3分間、4Kg/cm²

の条件にておこなつた。次いで、上記加熱圧着された未焼成基板11を大気中にて1500℃×2時間の条件で焼成した。なお、基板11に装着するガス濃度検知部の製造工程によつては、基板11の焼成がガス濃度検知部の製造の際におこなわれることも当然ありうる。

次に、上記焼成したのちの本発明によるヒータ内蔵基板11を100個選び、そのヒータ層13の抵抗をリード線14a, 14c間で測定したところ、第7図に示す結果を得た。すなわち、抵抗値が5.0Ω±0.1Ωの中に入つたものは91%であり、5.0Ω±0.2Ωの中に入つたものは98%である。

続いて、前記5.0Ω±0.1Ωの中に入つたヒータ内蔵基板11のうち、任意に10個を選んで10Vの直流電圧を印加し、通電2分-停電2分のサイクルで通電耐久試験を5000サイクルおこなつたところ、断線等の不具合は全く発生しなかつた。

比較例として、従来の製造方法によるヒータ内

蔵基板1の測定例を第8図に示す。ここでも、ヒータ内蔵基板1を100個選び、そのヒータ層3の抵抗をリード線14a, 14b間で測定したもので、目標値の $5.0\Omega \pm 0.1\Omega$ の中に入つたものは46%でしかなく、また、 $5.0\Omega \pm 0.2\Omega$ の中にも72%しか入らなかつた。

続いて、前記 $5.0\Omega \pm 0.1\Omega$ の中に入つたヒータ内蔵基板1のうち、任意に10個を選んで10Vの直流電圧を印加し、通電2分-停電2分のサイクルで通電耐久試験をおこなつたところ、第9図に示す結果を得た。すなわち、はじめの1000サイクルで3個が断線し、以下図に示すように次第に脱落して5000サイクル後では5個と半数であつた。

以上の比較からもわかるように、本発明においては、ヒータ内蔵基板11のヒータ層13の抵抗のばらつき(リード線14a, 14c間で測定した抵抗のばらつき)をヒータ層13そのものの抵抗のばらつきとほぼ同じくらいにおさえることができ、なおかつ通電耐久性も大幅に向上させるこ

とができた。

この理由は次のように説明できる。すなわち、ヒータ層13の端子部13a, 13bと電気的な接続をとるために載置したリード線14a, 14cの先端を、貫通孔12a, 12c内で終端するように位置決めし、リード線14a, 14cの先端部分でヒータ層13が破損されることのないようにしたためである。

第10図は前記第6図(f)の貫通孔12a部分の拡大説明図であつて、他方の貫通孔12cにおいても同様である。図に示すように、基板11の貫通孔12a内には、印刷されたヒータ層13の端子部13aの一部と、リード線14aの一部とが見える。このとき、リード線14a(14c)は、第6図(f)に示す貫通孔12a(12c)と一辺との間の部分12d(12f)で、すなわち、第10図に示す部分12dでのみ固定され、リード線14aの先端は貫通孔12aのほぼ中央で終端している。

また、第11図は前記第10図のD-D'線断

面を示しており、リード線14aの先端は貫通孔12a内で終端しているので、リード線14aが両基板素材11a, 11bの間にはさまれた状態では、その先端が若干浮き上がった形となる。したがつて、リード線14aがヒータ層13を押しつぶす程度が相当小さくなり、ヒータ層13の端子部13a上にリード線14aの先端が乗つた形となるため、ヒータ層13とリード線14aとの間の電気的な接続をかなり良好なものにすることができる。

このように、本発明に基づくヒータ内蔵基板11では、リード線14a, 14cがヒータ層13を破損する度合が非常に小さいため、ヒータ層13とリード線14a, 14cとの間の電気的な接続をかなり良好なものにすることができ、ヒータ層13にリード線14a, 14cを接続したのち両基板素材11a, 11bを加熱圧着したときでも、ヒータ層13それ自体の抵抗をそのまま両リード線14a, 14c間における抵抗とすることができるので、両リード線14a, 14c間で測定し

たヒータ層13の抵抗値のばらつきをかなり小さくすることができ、ヒータ層13とリード線14a, 14cとの接触度合に基づく抵抗値のばらつきをほとんど無視することができ、加えて通電耐久性を大幅に改善することが可能となる。

さらに、前記本発明に基づくヒータ内蔵未焼成基板11の貫通孔12a, 12c内に、白金ペースト等の導電性物質15(15a, 15b)を落し込み、その後製造工程にあわせて焼成するようにすれば、第13図および第14図に示す如く、リード線14a(14c)を前記ヒータ層13および導電性物質15a(15b)で取り囲む形となるため、ヒータ層13とリード線14a(14c)との間における電気的な接続をより一層確実なものにすることができる。このようにすれば、上記ヒータ内蔵基板11上に、たとえば積層型酸素センサ検知部を形成して自動車用内燃機関の排ガス中の酸素濃度を測定する酸素センサとして用いる場合など、高温かつ高振動の苛酷な条件下に置かれたときでも、ヒータ層13とリード線14a,

14 a との間の電気的な接続をかなり確実なものにすることができ、発熱特性の良好なヒータ層 13 をそなえた酸素センサを得ることができる。なお、必要に応じて貫通孔 12 b 内にも白金ペースト等の導電性物質 15 を落し込めば、同様の効果を得ることができる。

次に、本発明に基づくヒータ内蔵基板 11 の応用例として、酸素イオン伝導性固体電解質を用いた酸素センサ検知部を積層した場合を示す。そこで、第 6 図 (f) に示す未焼成状態のヒータ内蔵基板 11 上に、第 15 図 (a) に示すように、白金ペーストを印刷し次いで乾燥して未焼成状態の基準側電極層 16 を形成した。このとき、基準側電極層 16 の膜厚は約 20 μm であった。続いて、第 15 図 (b) に示すように、基準側電極層 16 上に、5 モル % Y_2O_3 - 95 モル % ZrO_2 固体電解質粉末を用いた固体電解質ペーストを印刷し次いで乾燥して未焼成状態の固体電解質層 17 を形成した。印刷に際しては、乾燥後の膜厚が 20 ~ 22 μm となるようにした。さらに、第 15 図 (c) に示すように、

固体電解質層 17 上に、白金ペーストを印刷し次いで乾燥して未焼成状態の測定側電極層 18 を形成した。このとき、乾燥後の測定側電極層 18 の膜厚は約 20 μm であった。また、同時に貫通孔 12 a, 12 b, 12 c 内にも前記白金ペーストを落し込んで導通部 15 a, 15 b, 15 c を形成した。なお、導通部 15 a, 15 c については、前記ヒータ層 13 とリード線 14 a, 14 c との間での電気的な接続を良好なものにし、接続部における耐久性を十分に確保できるようにするために設けており、導通部 15 b, 15 c については、各電極層 16, 18 とリード線 14 b, 14 c との間での電気的な接続を良好なものにするために設けている。この場合、リード線 14 c はヒータ層 13 用と電極層 18 用の両方の電気的導通部を兼用しているが、もちろん、区別して 4 本のリード線としてもよい。

次に、上述のようにして作製した未焼成状態の積層体（基板 11 を含む）を大気中にて 1500 $^{\circ}\text{C}$ \times 2 時間の条件で同時焼成した。次い、第 15 図 (d)

に示すように、表面の全体にわたってカルシウムジルコネート ($\text{CaO} - \text{ZrO}_2$) をプラズマ溶射して多孔性保護層 19 を形成した。

このようにして製造した酸素センサ 20 をプロパンガス燃焼器の排気管に取り付け、その排ガスを 400 $^{\circ}\text{C}$ に保持した状態で空気に対するプロパンガスの比率（空気過剰率）を変えて出力電圧を測定した。その結果を第 16 図に示す。上記 400 $^{\circ}\text{C}$ ではヒータ層のない酸素センサの場合にほとんど出力電圧が発生しない温度であるが、本応用例の場合には第 16 図に示すように、排ガス温度が 400 $^{\circ}\text{C}$ と低い場合であっても良好な出力電圧特性を示しており、ヒータ層 13 による発熱が良好におこなわれていることが確認された。

なお、酸素センサとしては、上記酸素イオン伝導性固体電解質のほか、 CoO , TiO_2 等の酸化物半導体を用いた酸素センサもあり、この酸素センサ用基板としても適用することができる。あるいは、酸素以外の水素、一酸化炭素、炭化水素、メタン、エタン等のガス濃度を検出するガスセンサ

用基板として適用することも可能である。

上記実施例では、基板 11 の素材としてアルミナを使用しているが、そのほか、ムライト、スピネル、フオルステライト、ステアタイト、ベリリア、チタニア等の既知のセラミックス材料あるいはサーメット材料などを使用することができる。そのとき、一方の基板素材 11 a の熱伝導率を他方の基板素材 11 b の熱伝導率よりも小さくすることによつて、ヒータ層 13 の発熱量のより多くを他方の基板素材 11 b 側すなわちガス濃度検知部側に伝達せしめるようになることもできる。

また、ヒータ層 13 の素材としては、白金等の白金族元素の単体もしくは合金、あるいはタングステンやモリブデンなどの電気抵抗材料を用いることができる。さらに、リード線 14 a, 14 b, 14 c の素材としても白金のほかニッケルその他既知の導電性材料を使用することができる。

以上のように、この発明によれば、ヒータ層を内蔵した基板を製造するにあたり、他方の基板素材に、一方の基板素材のヒータ層端子部に相当す

る位置に貫通孔を設け、両基板素材の積層時に前記ヒータ層に接続したリード線の先端を前記貫通孔内で終端可能に前記リード線を位置決めしたのち、前記一方の基板素材に他方の基板素材を積層して未焼成基板を作成し、その後ガスセンサ検知部の製造工程にあわせて焼成するようにしたから、両基板素材の積層後にヒータ層がリード線によつて大きく破損を受けるのを防止することができ、焼成後の状態において前記ヒータ層とリード線との間での良好な電氣的接続を確保することが可能であり、リード線間で測定したヒータ層の抵抗値のばらつきをヒータ層自体の抵抗値のばらつきにほぼ一致させることができ、前記抵抗値のばらつきを大幅に減少させることができ、通電耐久性も格段に向上させることが可能であるという非常にすぐれた効果をもたらす。

4. 図面の簡単な説明

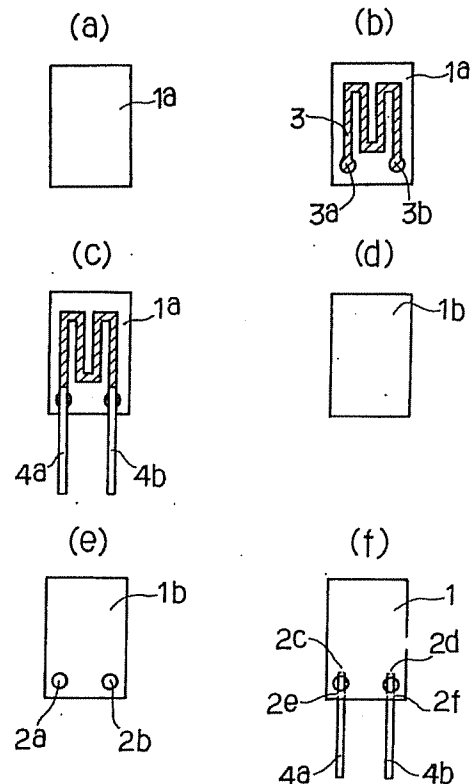
第1図(a)～(f)は従来のガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造工程の一例を示す説明図、第2図は第1図(f)に示す基板の一方の貫通孔部分の拡大説明

図、第3図、第4図および第5図はそれぞれ第2図A-A'線断面図、B-B'線断面図およびC-C'線断面図、第6図(a)～(f)は本発明に基づくガスセンサ用ヒータ内蔵基板の製造工程の一例を示す説明図、第7図および第8図はそれぞれ本発明および従来例における基板のヒータ層の抵抗値を測定した結果を示すグラフ、第9図は通電-停電サイクルと残存数量との関係を示すグラフ、第10図は第6図(f)に示す基板の一方の貫通孔部分の拡大説明図、第11図および第12図はそれぞれ第10図D-D'線断面図およびE-E'線断面図、第13図および第14図は貫通孔内に導電性物質を落し込んだ後のそれぞれ第10図D-D'線断面図およびE-E'線断面図、第15図(a)～(d)は本発明の一応用例における酸素センサ検知部の製造工程の説明図、第16図は第15図の酸素センサの空気過剰率と出力電圧との関係を示すグラフである。

11…基板、11a、11b…基板素材、
12a、12b、12c…貫通孔、13…ヒータ

層、13a、13b…端子部、14a、14b、
14c…リード線。

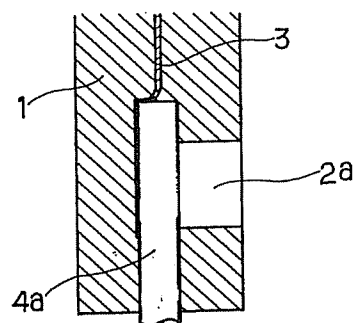
第1図



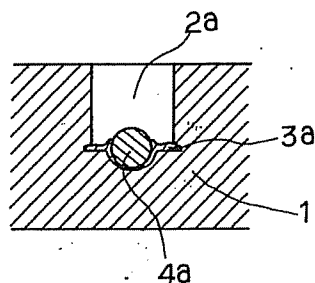
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人弁理士 小 堀 豊

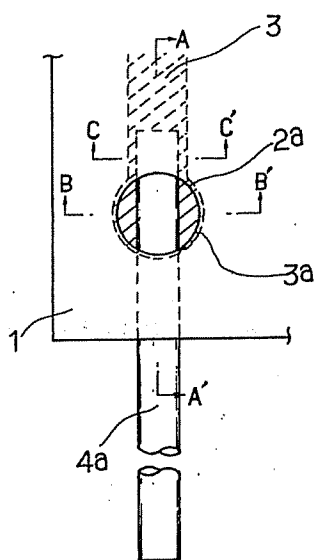
第3図



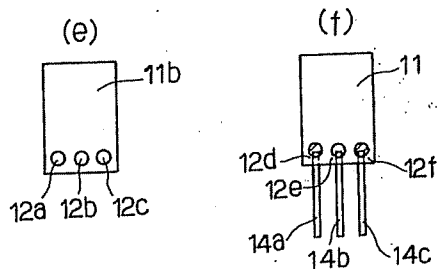
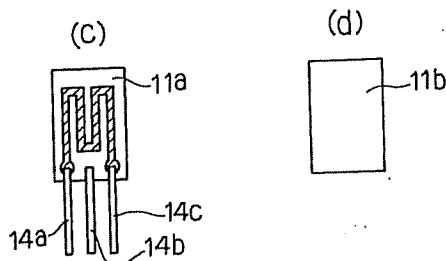
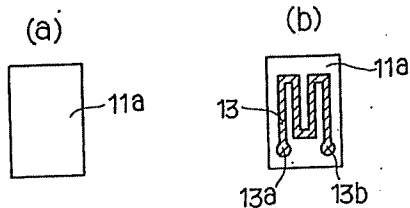
第4図



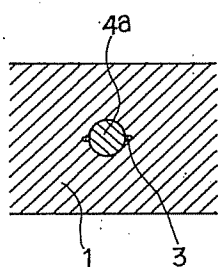
第2図

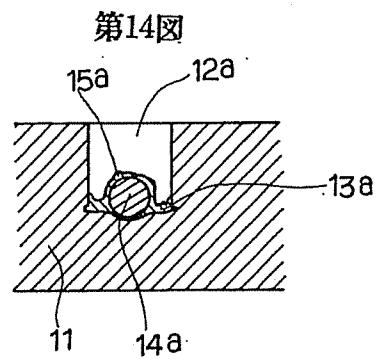
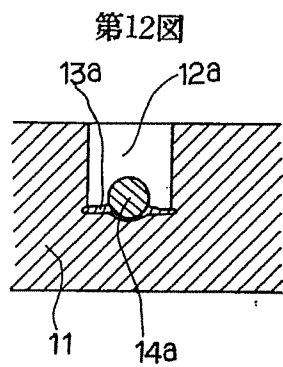
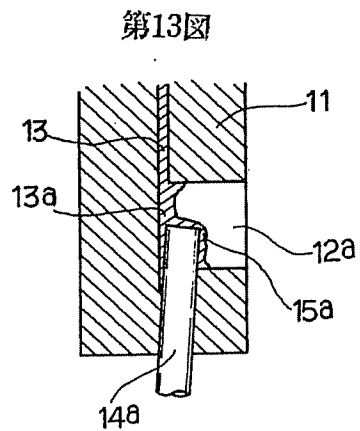
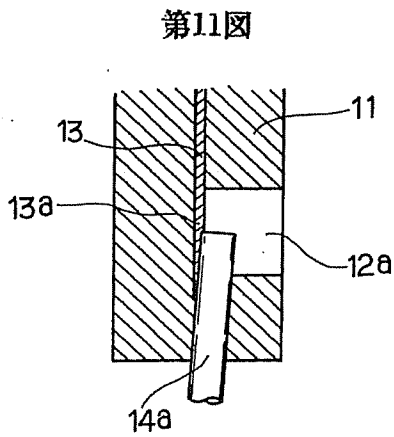
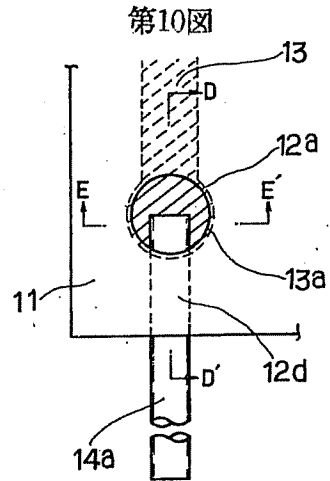
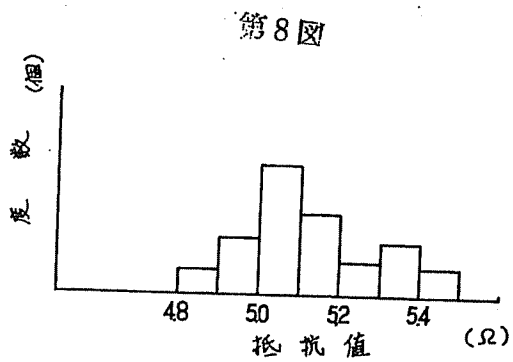
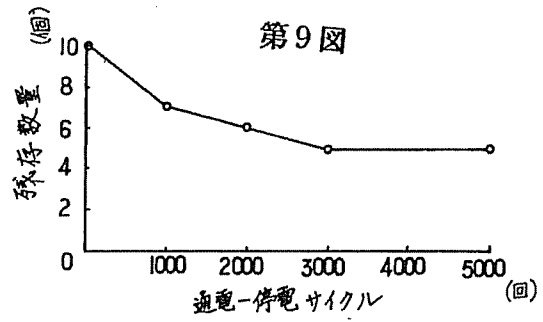
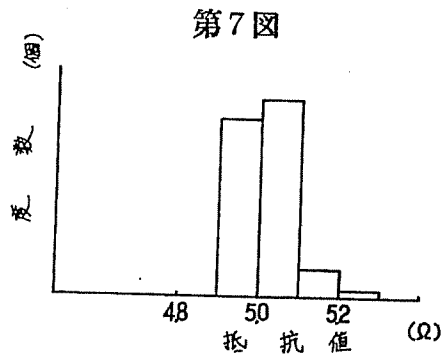


第6図

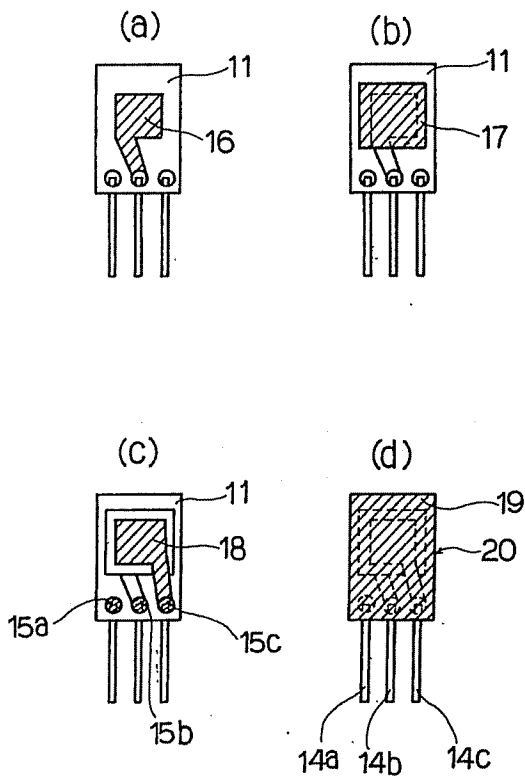


第5図





第15図



第16図

